

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平4-261428

(43) 公開日 平成4年(1992)9月17日

(51) Int.Cl. ⁵	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
C 0 8 G 73/00	NTB	9285-4 J		
18/02	N D L	7602-4 J		

審査請求 未請求 請求項の数3 (全 5 頁)

(21) 出願番号	特願平3-42201	(71) 出願人	000003126 三井東圧化学株式会社 東京都千代田区霞が関三丁目2番5号
(22) 出願日	平成3年(1991)2月15日	(72) 発明者	市川 文明 神奈川県横浜市栄区笠間町1190番地 三井 東圧化学株式会社内
		(72) 発明者	中野 博美 神奈川県横浜市栄区笠間町1190番地 三井 東圧化学株式会社内
		(72) 発明者	高柳 弘 神奈川県横浜市栄区笠間町1190番地 三井 東圧化学株式会社内
		(74) 代理人	弁理士 若林 忠

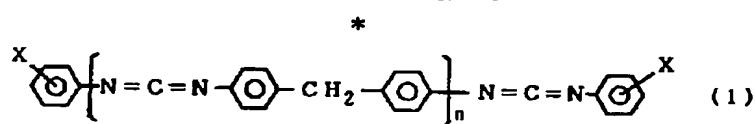
最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 ポリカルボジイミド及びその製造方法

(57) 【要約】

【構成】 下記式(1)

* 【化1】



(Xは、水素原子、炭素数1～9の低級アルキル、炭素数1～9の低級アルコキシ、及びハロゲン原子から成る群から選ばれる)で表わされ、重量平均分子量が2万以下で、N-メチル-2-ピロリドン10%溶液の粘度変化(25℃、6時間貯蔵)が50%以内に制御された

ポリカルボジイミド。

【効果】本発明におけるポリカルボジイミドは、カルボジイミド結合が有する優れた耐熱性、固体としての単離、溶液中での貯蔵安定性、熔融時の流動安定性等の点に優れる。

(2)

1

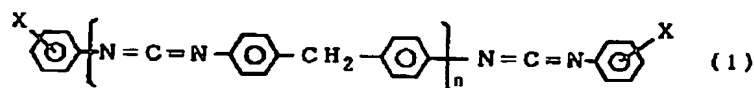
2

【特許請求の範囲】

【請求項1】 下記式(1)

* 【化1】

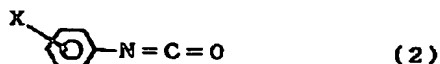
*



(Xは、水素原子、炭素数1～9の低級アルキル、炭素数1～9の低級アルコキシ、及びハロゲン原子から成る群から選ばれる)で表わされる重量平均分子量が2万以下のポリカルボジイミドであって、該ポリカルボジイミドのN-メチル-2-ピロリドン10%溶液の粘度変化(25℃、6時間貯蔵)が50%以内に制御されていることを特徴とするポリカルボジイミド。

【請求項2】 請求項1記載のポリカルボジイミドの製造方法において、ジフェニルメタン-4, 4'-ジイソシアネート100モル部と、下記式(2)

【化2】



(Xは、水素原子、炭素数1～9の低級アルキル、炭素数1～9の低級アルコキシ、及びハロゲン原子から成る群から選ばれる)で表わされる有機モノイソシアネート5～25モル部とをカルボジイミド化触媒の存在下、芳香族炭化水素溶媒中で加熱重合後、冷却して析出する重合物を濾別し、再度芳香族炭化水素溶媒でリサイクルすることを特徴とするポリカルボジイミドの製造方法。

【請求項3】 芳香族炭化水素溶媒がキシレンである請求項2に記載の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】 本発明は、耐熱性、成形加工性に優れたポリカルボジイミド及びその製造方法に関する。

【0002】

【従来の技術】 一般に高分子量の芳香族ポリカルボジイミド樹脂は、耐熱性の高い樹脂として知られている(T. W. Campbell, K. C. Smeltz, J. Org. Chem., 28, 2069 (1963))。しかしながら、この樹脂は各種溶媒に解け難く、且つ熱流動性が悪いという欠点があるために、実用的な成形加工は困難であった。

【0003】 J. Appl. Polym. Sci., vol. 21, 1999 [1977] ならびに特公昭52-16759号公報の記載によれば、上記問題点を改善すべく、特定割合のジフェニルメタン-4, 4'-ジイソシアネート(以下、MDIと略す)と、分子量制御剤として有機モノイソシアネートとを、不活性有機溶剤中、カルボジイミド化触媒の存在下で反応せしめることにより、粉体として単離でき、加熱加圧下において流動性のあるポリカルボジイミドの製造方法が開示されている。

【0004】 前者の文献では、キシレン溶媒中で上記反応を行い、反応終了後室温へ冷却する間に析出する固体を濾過により単離し、一方の濾液は過剰のヘキサン中に投入し、さらに析出した固体を濾過により単離を行い、両者合わせた沈殿物を乾燥することにより得られた粉末を末端封止ポリカルボジイミドと称し、そのポリマーの特性について記述されている。

【0005】 また、同様に後者の公報の実施例1では、ベンゼンとヘキサンの混合溶媒中で上記反応を行い、反応終了後室温へ冷却する間に析出する固体を濾過により単離し、一方の濾液は過剰のヘキサン中に投入し、さらに析出した固体を濾過により単離を行い、両者合わせた沈殿物を乾燥することにより得られた粉末を末端封止ポリカルボジイミドと称している。

【0006】 かかる末端封止ポリカルボジイミドは、分子量が制御され、極性溶媒に対しての溶解性、及び加熱加圧下での流動性は大幅に改善された。しかしながら、このポリカルボジイミド粉末を、溶液として使用する場合、溶液の粘度変化が著しく、例えば溶媒としてN-メチル-2-ピロリドンの10%溶液では、常温で5時間以上放置すると増粘し、甚だしくはゲル化してしまうというものである。このため、このポリカルボジイミドを溶液とし、キャストイング等によりフィルムを形成させる場合等に作業上の問題が生じていた。

【0007】 更に、ポリカルボジイミド粉末を通常の成形方法等により加熱溶解させて成形する場合には、溶解とともにゲル化してしまい、成形が極めて困難であるという問題もあった。またポリカルボジイミドの分子量をさらに下げる試みもあるが、得られたポリカルボジイミドは耐熱性を損なう等、到底実用的ではなかった。

【0008】

【発明が解決しようとする課題】 本発明の目的は、カルボジイミド結合が有する優れた耐熱性を何ら損なうことなく、粉体として容易に単離でき、溶液中での貯蔵安定性、溶解時の流動安定性のよいポリカルボジイミド及びその製造方法を提供することにある。

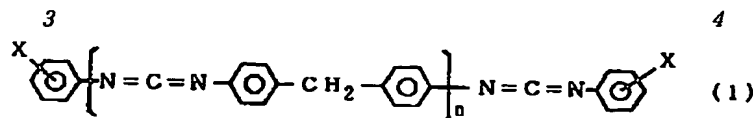
【0009】

【課題を解決するための手段】 本発明者らは、前記課題について鋭意検討し、本発明に至った。

【0010】 すなわち、本発明は、下記式(1)

【0011】

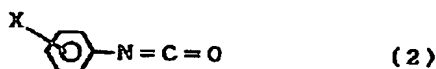
【化3】



(Xは、水素原子、炭素数1～9の低級アルキル、炭素数1～9の低級アルコオキシ、及びハロゲン原子から成る群から選ばれる)で表わされる重量平均分子量が2万以下のポリカルボジイミドであって、該ポリカルボジイミドのN-メチル-2-ピロリドン10%溶液の粘度変化(25℃、6時間貯蔵)が50%以内に制御されていることを特徴とするポリカルボジイミド、および、上記本発明のポリカルボジイミドの製造方法において、ジフェニルメタン-4, 4'-ジイソシアネート100モル部と、下記式(2)

【0012】

【化4】



(Xは、水素原子、炭素数1～9の低級アルキル、炭素数1～9の低級アルコオキシ、及びハロゲン原子から成る群から選ばれる)で表わされる有機モノイソシアネート5～25モル部とをカルボジイミド化触媒の存在下、芳香族炭化水素溶媒中で加熱重合後、冷却して析出する重合物を濾別し、再度芳香族炭化水素溶媒でリスラリーすることを特徴とするポリカルボジイミドの製造方法である。

【0013】本発明によるポリカルボジイミドは、トランスファー成形、押し出し成形、射出成形、圧縮成形等で成形可能であり、工業的に価値の高い材料である。

【0014】以下、本発明について詳細に説明する。

【0015】本発明において使用し得るジフェニルメタン-4, 4'-ジイソシアネート(以下、MDIと称する)は、工業的に人手容易な製品をそのまま利用できるが、蒸留精製したものを用いるとより好ましい。

【0016】また有機モノイソシアネートとしては、フェニルイソシアネート、(オルソ、メタ、パラ)-トリルイソシアネート、ジメチルフェニルイソシアネート、シクロヘキシルイソシアネート、メチルイソシアネート、ブチルイソシアネート、クロロフェニルイソシアネート、トリフルオロメチルフェニルイソシアネート、ナフチルイソシアネート等を例示することができる。特に本発明においては、前記式(2)で表わされる有機モノイソシアネートが好ましい。

【0017】有機モノイソシアネートの使用量は、MDI100モル部に対し5～25モル部使用できる。5モル部未満では、重合度が高過ぎて溶媒に溶け難くなり、流動性も悪くなる。25モル部を越えると重合度が低下し、耐熱性の劣ったポリカルボジイミドしか得られない。

【0018】なお、イソシアネートのカルボジイミド化

を促進する触媒には、種々のものを使用できるが、1-フェニル-2-ホスホレン-1-オキシド、3-メチル-1-フェニル-2-ホスホレン-1-オキシド、1-フェニル-2-ホスホレン-1-スルフィド、1-エチル-2-ホスホレン-1-オキシド、1-エチル-3-メチル-2-ホスホレン-1-オキシドや、これらの相当する異性体、3-ホスホレン類が良好である。触媒量は、イソシアネート全量に対し0.01～1重量%の間で使用できる。

【0019】本発明の方法で使用できる重合溶媒は、ベンゼン、トルエン、エチルベンゼン、クメン、キシレン等の芳香族炭化水素溶媒が挙げられるが、溶媒の沸点と反応温度を考慮した場合、キシレンを使用することが好ましい。

【0020】重合は、使用する芳香族炭化水素溶媒の沸点付近の温度で行うことが好ましく、具体的には約80℃から150℃の範囲の温度、特に約100℃から150℃の範囲の温度で反応を行うことが、反応時間を短縮及び分子量分布の狭いポリマーが得られるという点でより好ましい。

【0021】一方、得られたポリマーのリスラリー用に使用する溶媒としては、ポリマーを溶解することなくカルボジイミド化促進触媒である環状リン化合物を溶解することのできる溶媒であれば何れの溶媒も使用することができるが、工業的プロセスを考慮すると、重合溶媒と同一の溶媒を使用することが好ましい。

【0022】本発明によるポリカルボジイミドを製造する方法の実施態様を、以下に説明する。

【0023】ジフェニルメタン-4, 4'-ジイソシアネート、有機モノイソシアネート、芳香族炭化水素溶媒を重合容器に装入する。攪拌を行い、均一溶液になった後、芳香族炭化水素溶媒に溶かしたカルボジイミド化触媒を添加し、60℃から150℃の温度まで昇温し、この温度で1時間から5時間重合後、室温まで冷却させポリカルボジイミドを析出させる。

【0024】この析出物を濾別後、析出物に対し通常1～5倍量の芳香族炭化水素溶媒でリスラリーする。リスラリー後再び濾別、そして減圧乾燥することにより、白色粉末状のポリカルボジイミドを得る。

【0025】このようにして得られたポリカルボジイミドは、重量平均分子量約3千から約2万の間にあり、融点が約120℃から約150℃の間にあり、ポリマーの5%熱分解温度は約530℃以上であり、さらにポリマーのN-メチル-2-ピロリドン10%溶液の粘度変化(25℃、少なくとも6時間貯蔵、一般的には3日間貯蔵)が50%以内に制御されている、トランスファー成形、押し出し成形、射出成形、圧縮成形等、種々の工業

的な成形法の実施に適したものが得られる。

【0026】

【実施例】次に本発明の実施例を示して、さらに具体的に説明する。ただし、本発明はこれらの実施例に限定されるものではない。また、実施例及び比較例において得られたポリマーの分析、物性値は以下の方法で測定した。

【0027】平均分子量及び分子量分布：

ポリマー粉末をN-メチルピロリドンで溶解し、GPCを用いて、分子量分布曲線のカーブを測定し、ポリスチレン、スタンダードによって重量平均分子量、及び分子量分布を得た。

【0028】融点：

示差走査熱量計(DSC)を用いて窒素中、昇温速度16℃/minで、ポリマーの融点を測定した。

【0029】5%分解温度：

熱重量分析装置(TGA)を用いて空气中、昇温速度10℃/minで、ポリマーの5%重量損失温度を測定した。

【0030】溶融粘度：

高下式フローテスター(島津製作所製)を用いて、150℃の温度で所定時間予熱した後、100kgf/cm²の荷重をかけ測定した。

【0031】溶液安定性(粘度変化)：

ポリマー1gに対し、N-メチル-2-ピロリドン9gを加え、加熱溶解後、室温(25℃)で6時間貯蔵しその溶液の粘度変化をE型粘度計を用いて25℃で測定*

収率(%)	89
平均分子量(Mw)	8400
分子量分布(Mw/Mn)	1.8
融点(℃)	138
5%分解温度(℃)	543
溶融粘度(poise)	
予熱1分	1311
予熱3分	3050
溶液安定性	
溶液粘度(cP)	
溶解後	250
6時間貯蔵後	280
粘度変化率(%)	12
淡黄色透明、4日後ゲル化	

という結果が得られた。

【0036】実施例2

攪拌機、温度計、冷却コンデンサーを備えた500mlセパラブルフラスコ中に、ジフェニルメタン-4,4'-ジイソシアネート(MDI)46.79g(0.187モル)、フェニルイソシアネート(PhI)2.80g(0.0235モル、モル比MDI/PhI=7.97)、乾燥キシレン320mlを窒素雰囲気中に装入し、攪拌しながら均一に溶解した。

*し、溶解後の粘度を基準に貯蔵後の粘度変化率を求めた。

【0032】実施例1

攪拌機、温度計、冷却コンデンサーを備えた500mlセパラブルフラスコ中に、ジフェニルメタン-4,4'-ジイソシアネート(MDI)60.62g(0.242モル)、フェニルイソシアネート(PhI)3.17g(0.0266モル、モル比MDI/PhI=9.11)、乾燥キシレン320mlを窒素雰囲気中に装入し、攪拌しながら均一に溶解した。

【0033】次に、3-メチル-1-フェニル-2-ホスホレン-1-オキシド触媒0.168g(0.00087モル)を含むキシレン溶液6mlを添加し、攪拌しながら内温を130℃まで昇温した。昇温とともに二酸化炭素の発生が多くなり、内温が100℃を越えたあたりから特に激しく二酸化炭素の発生が観察された。内温が130℃に達してから1.5時間重合させた。

【0034】重合終了後、室温まで冷却する間に白色のポリマーがキシレン溶液から析出した。この析出物を濾別後、新しいキシレン150mlでリスラリーを30分間行い、再び濾別分離した。分離した析出物を、窒素雰囲気下で一夜乾燥し、次に80℃で4時間減圧乾燥を行うことにより、白色粉末状のポリカルボジイミドを得た。

【0035】このポリマーの分析、物性値測定を行なったところ

【0037】次に、3-メチル-1-フェニル-2-ホスホレン-1-オキシド触媒0.130g(0.00067モル)を含むキシレン溶液6mlを添加し、攪拌しながら内温を130℃まで昇温した。昇温とともに二酸化炭素の発生が多くなり、内温が100℃を越えたあたりから特に激しく二酸化炭素の発生が観察された。内温が130℃に達してから1.5時間重合させた。

【0038】重合終了後、室温まで冷却する間に白色ポリマーがキシレン溶液から析出した。この析出物を濾別

7

8

後、新しいキシレン150mlでリスラリーを30分間
行い、再び濾別単離した。単離した析出物を、真空雰囲気
下で一夜乾燥し、次に80℃で4時間減圧乾燥を行う*

*ことにより、白色粉末状のポリカルボジイミドを得た。

【0039】このポリマーの分析、物性値測定を行なっ
たところ

収率 (%)	87
平均分子量 (Mw)	7300
分子量分布 (Mw/Mn)	1.8
融点 (℃)	136
5%分解温度 (℃)	539
熔融粘度 (poise)	
予熱1分	753
予熱3分	1398
溶液安定性	
溶液粘度 (cP)	
溶解後	200
6時間貯蔵後	215
粘度変化率 (%)	7.5
淡黄色透明、7日後ゲル化	

という結果が得られた。

※以外は、実施例1と同じ方法で重合を行い、白色粉末状
のポリカルボジイミドを得た。

【0040】比較例1

重合終了後、析出したポリマーをリスラリーするかわり 20
に、濾別したポリマーと濾液を過剰のヘキサン中に投入
し析出させ濾別回収したポリマーを合わせて乾燥させる※

【0041】このポリマーの分析、物性値測定を行なっ
たところ

収率 (%)	94
平均分子量 (Mw)	8000
分子量分布 (Mw/Mn)	2.2
融点 (℃)	135
5%分解温度 (℃)	529
熔融粘度 (poise)	
予熱1分	1481
予熱3分	7050
溶液安定性	
溶液粘度 (cP)	
溶解後	260
6時間貯蔵後	ゲル化のため測定不能

という結果が得られた。

【0042】

【発明の効果】本発明におけるポリカルボジイミドは、
カルボジイミド結合が有する優れた耐熱性を何ら損なう
ことなく、粉体として容易に単離でき、溶液中での貯蔵
安定性、熔融時の流動安定性がよい。

40

【0043】すなわち、従来のポリカルボジイミドの溶
液中での保存安定性、熔融時の流動安定性が悪いという
欠点を克服し、ポリカルボジイミドを簡単な操作でしか
も大量に生産し得る工業的な実施を可能にしたものであ
り、産業上の利用価値は極めて大きい。

フロントページの続き

(72)発明者 山口 彰宏
神奈川県横浜市栄区笠間町1190番地 三井
東圧化学株式会社内

(72)発明者 川端 俊彦
神奈川県横浜市栄区笠間町1190番地 三井
東圧化学株式会社内